

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-287772

(43)Date of publication of application : 27.10.1998

(51)Int.Cl.

C08L 21/00
B60C 1/00
C08K 3/04
C09C 1/48RECEIVED
JUL 10 2000
TC 1700 MAIL ROOM

(21)Application number : 09-111839

(71)Applicant : ASAHI CARBON KK

(22)Date of filing : 14.04.1997

(72)Inventor : SUZUKI OSAMU
TAKAMI JUNICHI

(54) CARBON BLACK FOR TIRE TREAD COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide carbon black which can give a rubber compound being satisfactory in the incompatible properties i.e., high abrasion resistance and low-level heat buildup and improved in tear properties (elongation properties) and processability.

SOLUTION: This carbon black is one having basic properties: the nitrogen adsorption specific surface area (N2SA) is above 140 m²/g to below 200 m²/g and a DBP oil absorption of above 110 ml/10 g to below 160 ml/100 g, wherein the rate of N2SA to the iodine value (IA) (N2SA/IA) has a value of 0.85-0.98 and the aggregate properties as measured by centrifugal analysis satisfy: (1) the most frequent mode (Dst) of a distribution curve of Stokes equivalent diameters is 70-90 nm, and (2) the ratio of the Dst to the half-width value ($\Delta D50$) of a distribution curve ($\Delta D50/Dst$) of above 0.81 to below 1.30.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-287772

(43)公開日 平成10年(1998)10月27日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 21/00

B 6 0 C 1/00

B 6 0 C 1/00

A

C 0 8 K 3/04

C 0 8 K 3/04

C 0 9 C 1/48

C 0 9 C 1/48

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 14 頁)

(21)出願番号

特願平9-111839

(71)出願人 000116747

旭カーボン株式会社

新潟県新潟市鳴島町2番地

(22)出願日

平成9年(1997)4月14日

(72)発明者 鈴木 修

新潟県新潟市近江2-30-10

(72)発明者 高見 潤一

新潟県新潟市京王1-3-14

(74)代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54)【発明の名称】 タイヤトレッド配合用カーボンブラック

(57)【要約】

【課題】 本発明は高い耐摩耗性と低位の発熱性という
背反事項の両立を目指すとともに、これに加えてゴム組
成物のティアー性（伸び特性）および加工性を改良する
ことを目的としている。

【解決手段】 窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が 140
 m^2/g を越え $200m^2/g$ 未満、DBP吸油量（DB
P）が $110ml/100g$ を越え $160ml/100$
 g 未満という基本的特性を有するカーボンブラックにお
いて、

1) N_2SA とよう素吸着量（ IA ）の比（ N_2SA/I
 A ）の値が $0.85\sim0.98$ であり、

2) 遠心沈降分析により測定したアグリゲート特性で

①ストークス相当径の分布曲線の最多頻度値（ Dst ）
が $70\sim90nm$ であり、

② Dst に対する分布曲線の半値幅（ $\Delta D50$ ）の比
（ $\Delta D50/Dst$ ）が 0.81 を越え 1.30 未満

であるタイヤトレッド配合用カーボンブラック。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $140 \text{ m}^2/\text{g}$ を越え $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満、DBP吸油量 (DBP) が $110 \text{ ml}/100 \text{ g}$ を越え $160 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 未満という基本的特性を有するカーボンブラックにおいて、

- 1) N_2SA とよう素吸着量 (IA) の比 (N_2SA/IA) の値が $0.85 \sim 0.98$ であり、
 - 2) 遠心沈降分析により測定したアグリゲート特性で
- ① ストークス相当径の分布曲線の最多頻度値 (Dst)

$$2.5 \times (DBP) \times (N_2SA) \times 10^{-5} + 1.6 \times (N_2SA/IA) - 1.26 \quad \cdots (1)$$

で求められる値と等しいかまたは大きいことを特徴とする請求項1または2記載のタイヤトレッド配合用カーボンブラック。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、配合ゴム組成物に対して発熱特性を低下させることなく、タイヤトレッド配合用として有用な、耐摩耗性、ティアー性（伸び特性）および加工性を大幅に改良することのできるカーボンブラックを提供するものである。

【0002】

【従来技術】カーボンブラックは、厳密に制御された条件下のファーネス炉内での高温燃焼ガス中へ原料炭化水素を導入し、熱分解により生産され、ゴム配合時の組成物に対して機械的性質、特に引張り強さ、耐摩耗性などの特性を飛躍的に向上させることができるという特異な性質を有することから、タイヤをはじめとする各種ゴム製品の充填補強剤として広く用いられている。

【0003】ゴム配合用カーボンブラックは、その物理化学的特性、すなわちカーボンブラックを構成する単位粒子径、単位重量当たりの表面積（比表面積）、粒子のつながり度合（ストラクチャー）などにより配合ゴム組成物の性能に大きな影響を与えるので、要求されるゴム組成物によって各種特性の異なるカーボンブラックが選択的に使用されている。

【0004】タイヤの接地面（トレッド部）に用いられるゴム組成物では、高速度で回転して道路面と接触することによる摩損に対する耐性（耐摩耗性）に優れておりと同時に、接触で生じる繰返し変形によるゴム組成物のヒステリシス特性も重要な要素である。

【0005】タイヤトレッド部におけるゴム組成物の耐摩耗性の向上は、タイヤ寿命、特に走行距離の増大をもたらすので、タイヤの耐性にとって非常に大きなメリットをもたらす。

【0006】この耐摩耗性を向上させるために、高表面積（小粒子径）化および高ストラクチャー化の方向でカーボンブラックの開発が行われてきた。しかしながら、耐摩耗性向上の要求は増大し、これに対応するためにカーボンブラック表面の活性度向上（特開平1-2756

が $70 \sim 90 \text{ nm}$ であり、

② Dst に対する分布曲線の半値幅 ($\Delta D50$) の比 ($\Delta D50/Dst$) が 0.81 を越え 1.30 未満であるタイヤトレッド配合用カーボンブラック。

【請求項2】 IA に対するセチルトリメチルアンモニウムブロマイド吸着比表面積 (CTAB) の比 (CTAB/IA) が $0.70 \sim 0.85$ である請求項1記載のタイヤトレッド配合用カーボンブラック。

【請求項3】 $\Delta D50/Dst$ の値が下記の (1) 式【数1】

43号、特開昭61-207452号、特公平7-64957号など）や遠心沈降分析により評価されるアグリゲート分布の半値幅を小さくする（特開平6-93136号、特開昭63-264647号など）などの技術が開示されている。

【0007】このようにタイヤトレッド配合用カーボンブラックを用いて耐摩耗性を向上させる手段を採用した場合、耐摩耗性向上の反面でゴム組成物の発熱性が大きくなり、またティアー性（伸び特性）や加工性などの性能が低下するという欠点を招来する。すなわち、耐摩耗性と発熱性は互いに相反する特性として背反事項であり、これを解決するために種々の技術が提案されている。

【0008】アグリゲート分布で2つ山があるカーボンブラックを用いた発明（特公平6-868号、特開昭64-74242号、特開昭63-199748号）、凝集体空隙容積を特定した発明（特公平6-37582号、特公平6-41540号、特公平7-755号）、示差走査熱量計 (DSC) により測定される粒子間のポア分布モード径を特定した発明（特開平4-325535号、特開平4-370126号、特開平5-255542号）、希薄水分散物の可視光領域での吸光度の波長依存性を特定した発明（特開平4-363344号、特開平5-43740号、特開平5-170973号）などが、耐摩耗性と発熱性の性能を両立させる手段、方法として開示されている。また、高ストラクチャー化による対応も提案されている（特開平6-136289号）。

【0009】

【発明が解決しようとした課題】高い耐摩耗性と低位の発熱性という背反事項を両立（完全に両立させることは不可能で、ある程度の点で妥協せざるを得ない）させる目的で前述のような種々の手段が提唱されているが、未だ十分な性能を兼備した配合ゴム組成物を与えることのできる特性を持つカーボンブラックは見いだされていないのが現状であり、本発明はこれらの特性の両立を目指すとともに、これに加えてゴム組成物のティアー性（伸び特性）および加工性を改良することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前述の課題を解決するために、カーボンブラックとゴムマトリックスとの相互作用（この結果として耐摩耗性、引張り強さなどの機械的性質、ゴムの加工性、粘弾性特性などに影響を及ぼす）、すなわち結合状態に着目するという原点に戻り、これとカーボンブラックと物理化学特性との関連性について研究を進め、その結果としてゴムとカーボンブラックの結合における物理的結合と化学的結合の割合を変化させることにより従来のカーボンブラックがゴムマトリックスに及ぼす性能とはまったく異なる性能を与えることができることを見いだして本発明を完成したものである。

【0011】カーボンブラックとゴムマトリックスの結合において、物理的結合はカーボンブラックの比表面積やストラクチャーなどのカーボンブラックの構造上の性質に由来するものであり、化学的結合はカーボンブラック表面上の表面状態に帰因するものであるが、本発明では結合における前者の割合を増加させるとともに、後者による結合を減少させることにより配合ゴム組成物の諸特性を従来よりも更に大きく改良することを可能としたものである。

【0012】これに加え、従来ではカーボンブラックの粒子径が小さくなるにつれて耐摩耗性は向上するが、ある範囲（ N_2SA が約 $140\text{ m}^2/\text{g}$ ）を越えるとゴムマトリックス中へのカーボンブラックの分散が困難となり、このために粒子径による効果がそのままゴム組成物の性能として現れないという現象が見られたが、本発明では、ゴムマトリックス中へのカーボンブラックの分散状態についても研究を行い、遠心沈降分析により評価したカーボンブラックアグリゲート分布でのモード径（ Dst ）と半値幅（ $\Delta D50$ ）の比、 $\Delta D50/Dst$ を従来よりも大きい特定範囲に制御することにより分散状態を改良し、これと前述の結合状態の制御効果との相乗効果により高水準の耐摩耗性とティアー性、加工性の改良を実現するとともに、発熱性の低下を抑制することが可能となったのである。

【0013】すなわち、本発明は、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $140\text{ m}^2/\text{g}$ を越え $200\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、DBP吸油量（DBP）が $110\text{ ml}/100\text{ g}$ を越え $160\text{ ml}/100\text{ g}$ 未満という基本的特性を有するカーボンブラックにおいて、

- 1) N_2SA とよう素吸着量（ IA ）の比（ N_2SA/IA ）の値が $0.85\sim0.98$ であり、
- 2) 遠心沈降分析により測定したアグリゲート特性で
 - ①ストークス相当径の分布曲線の最多頻度値（ Dst ）が $70\sim90\text{ nm}$ であり、
 - ② Dst に対する分布曲線の半値幅（ $\Delta D50$ ）の比（ $\Delta D50/Dst$ ）が 0.81 を越え 1.30 未満であるタイヤトレッド配合用カーボンブラックに関する

る。

【0014】これらの要件において、 N_2SA およびDBPが前述の特定範囲にあることは配合ゴム組成物に対して高水準の耐摩耗性を保持するための基本的特性である。

【0015】カーボンブラックは非常に小さい単位粒子が互いに融合して形成されるブドウの房状の凝集体（アグリゲートとも呼ばれ、ゴムマトリックス中への最小分散単位）の形態およびその分布が配合ゴム組成物の性能に大きな影響を及ぼすことは既に公知であり、ゴム組成物の特性を制御するために凝集体の形態特性を特定範囲にするという前述したような発明が提唱されている。

【0016】しかしながら、本発明では前述の要件に加えて、アグリゲート分布の最多頻度値（ Dst ）を $70\sim90\text{ nm}$ とし、かつ Dst に対する分布の半値幅（ $\Delta D50$ ）の比、（ $\Delta D50/Dst$ ）を従来よりも大きな側に制御するとともに、 N_2SA/IA の値を $0.85\sim0.98$ とすることが必須要件となっている。

【0017】 N_2SA が $140\text{ m}^2/\text{g}$ を下回った場合には配合ゴム組成物に十分な耐摩耗性を確保することが困難となるので好ましくなく、逆に $200\text{ m}^2/\text{g}$ を越えた場合にはたとえアグリゲート特性（ Dst 値および $\Delta D50/Dst$ ）が本発明の範囲を満たして大きくなったとしてもゴムマトリックスへの分散性が低下し、その結果として耐摩耗性は逆に低下する傾向にあり、加えて配合ゴムの加工性が低下するので、 $140\text{ m}^2/\text{g}$ を越え $200\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲とする。より望ましい N_2SA の範囲は $145\sim185\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。

【0018】DBP特性は本発明のもう1つの基本特性であり、 $110\text{ ml}/100\text{ g}$ を下回った場合には十分な耐摩耗性が維持できず、また $160\text{ ml}/100\text{ g}$ を上回った場合には通常のカーボンブラック配合量ではゴム組成物の粘度が上昇し、加工性と伸び特性での低下が見られるので好ましくない。DBPのより望ましい範囲は $130\sim150\text{ ml}/100\text{ g}$ である。

- 【0019】本発明の特徴は、前述の基本特性に加え、
- 1) N_2SA とよう素吸着量（ IA ）の比（ N_2SA/IA ）の値が $0.85\sim0.98$ であり、
 - 2) 遠心沈降分析により測定したアグリゲート特性で
 - ①ストークス相当径の分布曲線の最多頻度値（ Dst ）が $70\sim90\text{ nm}$ であり、
 - ② Dst に対する分布曲線の半値幅（ $\Delta D50$ ）の比（ $\Delta D50/Dst$ ）が $0.81\sim1.30$

という2つの要件を満たすことである。この Dst 特性がこれらの条件を満足することにより、タイヤトレッド配合ゴム組成物に発熱特性を低下させることなく、耐摩耗性、ティアー性および加工性を大幅に改良することができる。

【0020】これに加え、 IA に対するセチルトリメチルアンモニウムブロマイド吸着比表面積（CTAB）の

比を0.70~0.85の範囲とすることにより本発明の目的とするゴム配合用カーボンブラックとして望ましい特性を与えることができる。

【0021】さらに、 $\Delta D50/Dst$ の値を N_2S

$$2.5 \times (DBP) \times (N_2SA) \times 10^{-5} + 1.6 \times (N_2SA/IA) - 1.26 \quad \cdots (1)$$

と同一またはそれより大きい側、とくに式(1)の数値よりも大きい側に制御することにより一層好ましい特性となる。

【0022】本発明に記載のカーボンブラックの各特性は、下記の方法により測定される。

【0023】(1) 窒素吸着比表面積 (N_2SA)

ASTM D3037-88により測定され、単位重量当たりの比表面積 m^2/g で表示される。

【0024】(2) よう素吸着量 (IA)

JIS K6221-1982により測定され、単位重量当りのよう素吸着量 mg/g で表示される。

【0025】(3) DBP吸油量

JIS K6221(1982) 6.1.2. A法に記載の方法で測定され、カーボンブラック100g当たり吸収されるジブチルフタレート(DBP)のmlで表示される。

【0026】(4) CTAB吸着比表面積

ASTM D3765-85により測定され、単位重量当たりの表面積 m^2/g で表示される。

【0027】(5) 遠心沈降分析によるカーボンブラックアグリゲートサイズの分析法

測定機器

Disk Centrifuge Photosedimentometer (DCF)

[Joyce Loebel社製、4型機 (Mark I V)]

測定方法

若干の界面活性剤を加えた30容量%メタノール水溶液中に、0.05~0.1%のカーボンブラックを加え、超音波処理を施して完全に分散せしめる。沈降液(スピン液)として蒸留水15~25mlを注加した回転ディスクの回転数を8000rpmとし、上記分散液0.02~0.03mlを注加する。分散液の注加と同時に記録計を作動させ、回転ディスクの外周近傍の一定点を沈降により通過するカーボンブラックアグリゲートの量を光学的に測定し、その吸光度(頻度)を時間に対する連続曲線として記録する。沈降時間を下記のストークスの一般形によりストークス相当径に換算し、アグリゲートのストークス相当径とその頻度の対応曲線を得る。

【数3】 $d = K/\sqrt{t}$ (2)

式(2)において、 d は沈降開始 t 分後での回転ディスクの光学測定点を通過するカーボンブラックアグリゲートのストークス相当径(nm)である。定数 K は、測定時のスピン液の量、温度、粘度およびカーボンブラック

A、IAおよびDBPの測定値より算出した数値すなわち下記式(1)

【数2】

との密度差(カーボンブラックの真密度を $1.86g/cm^3$ とする)、さらに回転ディスクの回転数により決定される常数である。本発明の測定では、スピン液として蒸留水17.5mlを用い、測定温度23.5℃、ディスク回転数8000rpmとした場合の K 値は261.75となる。

【0028】モード径 (Dst) の定義

前記測定操作によって得られるアグリゲートのストークス相当径の曲線において、最多頻度(実際には、光学的測定を行っているので最大吸光度である)を与えるストークス相当径をモード径(Dst)と定義し、カーボンブラックアグリゲートの平均的大きさとする。

【0029】半値幅 ($\Delta D50$) の定義

モード径(Dst)の50%の頻度が得られる大小2つのストークス相当径の差の絶対値をアグリゲート半値幅($\Delta D50$, nm)とする。

【0030】

【実施例】以下に本発明の実施例を比較例と対比しながら詳しく説明するが、これにより本発明の範囲が限定されるものではないことはいうまでもない。

【0031】実施例および比較例

特開平4-264165号(出願人:旭カーボン株式会社)で開示されたとほぼ同様構造のカーボンブラック製造炉(図1)を用いてRun No. 1~13のカーボンブラックを製造した。

【0032】可燃性流体導入室(内径450mmφ、長さ400mm)2の内部に炉頭部外周から導入される酸素含有ガスを整流する整流板5を有する酸素含有ガス導入用円筒(内径250mmφ、長さ300mm)4とその中心軸に燃料導入装置を備え、前記円筒の下流側は次第に収れんする収れん室(上流端内径370mmφ、下流端内径80mmφ、収れん角度5.3°)8となり、かつ収れん室8の下流側には図2に示した4つの原料油噴霧口(10B-1、10B-2、10B-3、10B-4)を同一平面上に設置した4つの別個の平面を形成する原料油噴霧口(10A~10D)を含む原料油導入室11を有し、この下流側は反応室12および反応停止用急冷水圧入噴霧装置(a~h)を備えた反応継続兼冷却室(内径140mmφ、長さ2000mm)13からなる、全体が耐火物で覆われた製造炉を用いた。

【0033】燃料には比重0.8622(15℃/4℃)のA重油を用い、原料油としては表1に示した性状の重質油を使用した。

【表1】

比 重 (J I S K 2249) (15/4℃)	1.1319	蒸留特性 (℃)	
動粘度 (J I S K 2283) (cSt at 50℃)	26.7		
水 分 (J I S K 2275) (%)	0.5	I. B. P. #2	188
残留炭素 (J I S K 2270) (%)	11.6	10%留分点	234
硫黄分 (J I S K 2273)	0.4	30%留分点	297
炭素含有量 (%)	90.1	50%留分点	360
水素含有量 (%)	5.4		
B M C I *1	160		

*1 B M C I : Bureau of Mines Correlation Index

*2 I. B. P : Initial boiling point

【0034】前記のカーボンブラック製造炉を用い、表2に示した操作条件によりSAF級カーボンブラックを製造した。なお、ストラクチャー（アグリゲート）の制御には水酸化カリウムを用いた。

【0035】実施例カーボンブラックおよび比較例カーボンブラックの製造条件表2～3に記載のカーボンブラック製造条件は、前述の製造装置を用いて実施例カーボンブラックおよび比較例カーボンブラックを原料油導入位置、導入総空気量、原料油導入量、原料油導入圧力および温度、反応停止用冷却水導入位置、燃料導入量などの条件を調整して製造したものである。

【0036】より詳しく製造条件を説明すると、表面積（ N_2SA ）の調整は原料油導入量と総空気導入量との比率を変化させることにより行うことができ、導入空気量の割合を増加させることにより表面積は増大する。2つの表面積指標の比、 N_2SA/IA の制御は、カーボンブラック生成反応後の反応停止位置、すなわち原料油が炉内に導入されてから冷却されるまでの時間により行うことができ、より下流側（反応停止までの時間が長い）で行うことによりこの値は小さくなる。本発明カー

ボンブラックは、原料油導入位置（複数平面使用時は最下流側）から急冷位置までの反応時間を30ミリ秒を上回る操作条件を用いることにより本発明に好適なカーボンブラックを得ることができる。アグリゲート特性におけるストークス相当径のモード径（ D_{st} ）および $\Delta D_{50}/D_{st}$ を従来よりも大きく制御することが本発明の重要ポイントであるが、この制御は原料油の導入位置および原料油の特性（導入時の温度、粘度および圧力）により行うことができ、導入位置を上流側にする、原料油温度を低下させる（粘度を上げる）ことにより D_{st} を大きくすることができる。アグリゲート分布の指標である ΔD_{50} は、使用する原料導入面を複数とする、アルカリ金属の導入位置を変化させるなどの手段により広い側に制御することができる。本発明にかかる実施例カーボンブラックおよび比較例カーボンブラックの製造条件を表2～4に、製造された各カーボンブラックおよび対照カーボンブラックの物理化学的特性を表5～7に示した。

【0037】

【表2】

製造条件 製造例 (Run No.)	実 施 例				
	1	2	3	4	5
原料油導入条件					
導入量 (l/h)	307	295	283	290	301
噴霧圧力 (kgf/cm ²)	20	22	18	18	22
導入位置 (使用平 面、反応室上流端 からの距離mm) と ノズル本数	10C面 300, 4本	10B面 200, 4本	10B面 200, 2本 10C面 300, 4本	10B面 200, 4本 10C面 300, 2本	10A面 100, 2本 10B面 300, 4本
予熱温度 (℃)	160	180	150	150	160
アルカリ金属の 添加位置	10C面1, 3	10B面1, 3	10C面1, 3	10C面1, 3	10C面1, 3
空気導入条件					
導入総空気量 (kg/h)	2200	2200	2200	2200	2200
予熱温度 (℃)	600	600	600	600	600
燃料導入量 (kg/h)	84	84	84	84	84
冷却水導入条件					
使用噴霧装置	g	f	e	f	h
反応時間 (ミリ秒) (最下流原料油導入 位置から冷却水 導入位置まで)	82	51	39	52	122

【0038】

【表3】

製造条件 製造例 (Run No.)	比 較 例				
	6	7	8	9	10
原料油導入条件					
導入量 (l/h)	298	285	301	272	318
噴霧圧力 (kgf/cm ²)	22	18	25	20	23
導入位置 (使用平 面、反応室上流端 からの距離mm) と ノズル本数	10A面 100, 4本	10C面 300, 4本 10D面 400, 2本	10B面 200, 4本	10B面 300, 4本	10C面 300, 4本
予熱温度 (℃)	200	160	200	200	150
アルカリ金属の 添加位置	10A面1, 3	10C面1, 3	全ノズル	10B面1, 3	全ノズル
空気導入条件					
導入総空気量 (kg/h)	2200	2200	2200	2200	2200
予熱温度 (℃)	600	600	600	600	600
燃料導入量 (kg/h)	84	84	84	84	84
冷却水導入条件					
使用噴霧装置	e	g	g	f	g
反応時間 (ミリ秒) (最下流原料油導入 位置から冷却水 導入位置まで)	31	80	73	54	78

【0039】

【表4】

【表 5】

製造条件 製造例 (Run No.)	比 較 例	
	1 1	1 2
原料油導入条件		
導入量 (l/h)	301	305
噴霧圧力 (kgf/cm ²)	20	25
導入位置 (使用平 面、反応室上流端 からの距離mm) と ノズル本数	10B面 200, 2本 10C面 300, 4本	10A面 100, 4本
予熱温度 (℃)	150	220
アルカリ金属の 添加位置	10C面1, 2	全ノズル
空気導入条件		
導入総空気量 (kg/h)	2200	2200
予熱温度 (℃)	600	600
燃料導入量 (kg/h)	84	84
冷却水導入条件		
使用噴霧装置	b	b
反応時間 (ミリ秒) (最下流原料油導入 位置から冷却水 導入位置まで)	21	18

【0040】

カーボンブラックの 物理化学特性 製造例(Run No.)	実 施 例				
	1	2	3	4	5
窒素吸着比表面積 (N_2 SA、 m^2/g)	146.4	173.3	189.5	180.6	152.1
よう素吸着量 (IA、 mg/g)	159.3	185.7	200.6	194.8	171.7
CTAB比表面積 (CTAB、 mg/g)	133.6	144.3	154.3	156.4	127.4
N_2 SA/IA (m^2/g)	0.919	0.933	0.945	0.927	0.886
CTAB/IA (m^2/g)	0.839	0.777	0.769	0.803	0.742
DBP吸油量 (DBP、 $ml/100g$)	140.7	117.8	145.8	148.8	122.6
Dstモード径 (Dst、nm)	87.6	73.6	89.8	81.3	75.4
Dst半値幅 ($\Delta D50$ 、nm)	72.5	62.8	87.5	81.5	85.4
$\Delta D50/Dst$	0.828	0.853	0.974	1.002	1.133
式(1)の値	0.725	0.744	0.942	0.895	0.624

【0041】

【表6】

カーボンブラックの 物理化学特性 製造例(Run No.)	比 較 例				
	6	7	8	9	10
窒素吸着比表面積 (N_2 SA, m^2/g)	165.7	183.5	162.8	<u>204.7</u>	<u>136.8</u>
よう素吸着量 (IA, mg/g)	182.6	195.3	172.2	211.6	146.6
CTAB比表面積 (CTAB, mg/g)	147.1	153.7	141.2	162.4	122.4
N_2 SA/IA (m^2/g)	0.907	0.940	0.945	0.967	0.933
CTAB/IA (m^2/g)	0.806	0.787	0.820	0.767	0.835
DBP吸油量 (DBP, $ml/100g$)	<u>107.8</u>	<u>163.7</u>	135.2	136.5	142.6
Dstモード径 (Dst, nm)	72.1	<u>98.0</u>	81.1	81.3	<u>92.2</u>
Dst半値幅 ($\Delta D50$, nm)	57.2	101.0	61.6	75.2	73.8
$\Delta D50/Dst$	<u>0.793</u>	1.031	<u>0.760</u>	0.925	<u>0.800</u>
式(1)の値	0.638	0.994	0.803	0.986	0.721

*アンダーライン部は本発明の範囲を外れた特性

【0042】

【表7】

カーボンブラックの 物理化学特性 製造例(Run No.)	比較例		対照例
	1 1	1 2	1 3
窒素吸着比表面積 (N_2 SA, m^2/g)	148.1	177.3	143.4
よう素吸着量 (IA, mg/g)	143.5	173.9	140.2
CTAB比表面積 (CTAB, mg/g)	135.6	161.8	136.8
N_2 SA/IA (m^2/g)	<u>1.032</u>	<u>1.020</u>	<u>1.023</u>
CTAB/IA (m^2/g)	0.839	0.913	0.976
DBP吸油量 (DBP, $ml/100g$)	141.8	139.0	123.8
Dstモード径 (Dst, nm)	83.4	<u>63.6</u>	72.2
Dst半値幅 ($\Delta D50$, nm)	85.2	<u>51.4</u>	56.3
$\Delta D50/Dst$	1.022	<u>0.808</u>	<u>0.780</u>
式(1)の値	0.916	0.987	0.820

*アンダーライン部は本発明の範囲を外れた特性

対照例は、旭#90である。

【0043】(ゴム性能試験)表5~7に示したカーボンブラックの性能を評価するために、表8に示した配合比率でゴム組成物を調製し、そのカーボン特性の試験を

行った。その結果を表9~11に示した。

【0044】

【表8】

配合成分	重量部
天然ゴム(BSS#1)	100
カーボンブラック	50
プロセスオイル(高芳香族系)	10
ステアリン酸	3
亜鉛華	5
硫黄	2.5
加硫促進剤(MBTS)	0.6
老化防止剤(IPPD)	1

MBTS: 2, 2'-ジベンゾチアジルジスルフィド

IPPD: N-イソプロピル-N-フェニル-P-フェニレンジアミン

【0045】

【表9】

特性項目 Run No.	実 施 例				
	1	2	3	4	5
伸び (%)	105	120	108	106	123
ムーニー粘度	89	90	96	95	87
ランボーン摩耗指数 スリップ率 60%	125	108	122	124	109
損失正接 (tan δ) 測定温度 (25℃)	95	97	101	98	94
分散性	9	8	7.5	8	8.5

【0046】

【表10】

特性項目 Run No.	比 較 例				
	6	7	8	9	10
伸び (%)	128	90	115	105	120
ムーニー粘度	85	130	90	113	89
ランボーン摩耗指数 スリップ率 60%	94	121	105	102	92
損失正接 (tan δ) 測定温度 (25℃)	94	110	108	110	90
分散性	7	7	8	6	8

【0047】

【表11】

特性項目 Run No.	比 較 例		対照例
	11	12	13
伸び (%)	80	90	100
ムーニー粘度	133	120	100
ランボーン摩耗指数 スリップ率 60%	105	104	100
損失正接 (tan δ) 測定温度 (25℃)	102	113	100
分散性	7.5	8	8

対照例は旭#90である。

【0048】なお、各配合ゴム組成物のゴム特性は、次の試験条件により測定した。

ゴム特性試験条件

- 1) 配合ゴム組成物の加硫条件：145℃、30分
- 2) 耐摩耗性試験：ランボーン摩耗試験機を用い、スリップ率25%および60%で摩耗試験を行い、下式で算出した耐摩耗指数（ランボーン摩耗指数）で表した。

$$\text{耐摩耗指数} = (S/T) \times 100$$

S：対照例（Run No. 13）配合試験片の摩耗減量

T：供試試験片における摩耗減量

- 3) 損失正接：（株）岩本製作所製粘弾性スペクトロメーター（型式VES-F-III）を用い、下記の測定条件で損失正接（tan δ）を測定し、対照カーボンブラックに対する指数で表示した。

測定条件

周波数 : 50 Hz
 動的歪み率 : $\pm 1\%$
 測定温度 : 25℃
 初期荷重 : 160 g 重

4) 分散性

1969年9月号のRubber World (第160巻第6号) 第63-70頁 (著者: H. E. Railsbachら) に記載の方法に準じて、配合ゴム表面を32倍に拡大した顕微鏡写真を用い、10~1に区分された標準見本のどのランクに該当するかを目視で判定した。なお、ランクの中間にあると判定したサンプル、例えば7と8の中間の場合には7.5と表示した。

5) その他のゴム特性: JIS K6300-1974およびK6301-1975に記載の方法に準じて測定した。

【0049】

【評価】表5~7に示した物理化学特性を有する実施例および比較例のカーボンブラックをゴムに配合した組成物の測定結果 (表9~11) の結果から、本発明カーボンブラックの効果を説明する。Run No. 1~5のカーボンブラックは本発明にかかるものであり、Run

No. 6~12のカーボンブラックは本発明の特定要件の1つまたは2つの要件を外れた比較例、Run No. 13は対照カーボンブラック (商品名 旭#90、SAF級カーボンブラック、旭カーボン (株) 製) である。Run No. 6はDBPが本発明の下限を下回った比較例であり、Run No. 7は逆に上限を越えた場合の比較例である。Run No. 8はRun No. 5とほぼ同じ基本特性を有しているが、アグリゲート特性の $\Delta D50/Dst$ が本発明範囲の下限を下回った比較例であり、Run No. 9は表面積範囲の上限を、Run No. 10は逆に下限を下回った例である。Run No. 11は実施例1に近似した特性を有しているが N_2SA/IA の特性で本発明範囲の上限を上回った例であり、Run No. 12も同様に N_2SA/IA の特性で大きい側に外れるとともに、 $\Delta D50/Dst$ の特性も外れた比較例である。これらの各特性項目別の評価はつぎのとおりである。

【0050】 (1) 伸び特性について

実施例はいずれも対照ブラックよりも伸び特性が大きく改良されている。また、Run No. 6および8~10では良好な伸び特性を示しているが、Run No. 6ではDBP特性が本発明範囲を外れて低いために耐摩耗指数で低下が見られ、一方Run No. 8~10ではそれぞれ $\Delta D50/Dst$ および N_2SA で本発明範囲を外れているために耐摩耗指数、または損失正接、ムーニー粘度の特性で低下が見られる。

(2) ムーニー粘度の特性について

Run No. 7および11ではムーニー粘度が対照ブラックを大きく上回っているが、これはストラクチャー

または表面積の比が本発明の範囲を超えているためである。本発明カーボンブラックではすべて対照ブラックよりも優れた特性を示しており、本発明の効果は明らかである。

(3) ランボーン耐摩耗指数特性について

Run No. 7は耐摩耗指数の値で非常に良好な数値を示しているが、伸び特性、ムーニー粘度および損失正接の各特性で極端な低下が認められる。これに比較し、本発明の実施例では非常に優れた耐摩耗性を有すると共に、他の物性では低下は見られない。

(4) 損失正接 ($\tan \delta$) 特性について

実施例は非常に優れた耐摩耗性、伸び特性および加工性を有していることは表9から明らかであるが、従来では発熱性が低下するのが一般的であるにもかかわらず対照ブラックと同等もしくは優れた特性を示している。

(5) 分散性について

実施例に記載のカーボンブラックはいずれも分散標準写真対比で7.5以上を示している。Run No. 10では本発明ブラックとほぼ同等の分散性を示しているが、耐摩耗性能で大きく劣っている。

【0051】

【効果】本発明のカーボンブラックは本質的に高ストラクチャーが発達したアグリゲートを有するものであり、粒子径は小さい (表面積が大きい) ことから耐摩耗性を高水準に保持することができる。また、カーボンブラックの表面特性 (本発明では N_2SA/IA の比で評価) が通常よりも低い状態に制御されており、このためカーボンブラック表面はゴムマトリックスと強固な結合が形成されにくくなる。これにより配合ゴム組成物の硬さは上昇せず、高い伸び特性が得られる。これはトレッドゴム組成物でのティアー性に大きな改善をもたらす。また、ゴム配合時に強固な化学結合を形成しにくくなるので未加硫ゴム組成物のムーニー粘度は低い状態に保持され、加工性の向上をもたらす。さらに、これはゴムとカーボンブラックの混練り性を向上させ、ゴムマトリックス中へのカーボンブラックの分散性を大きく改善することが可能となった。このゴムへの分散性の改善により、さらに粒子径が小さいカーボンブラックの使用を可能とすることができた。これらの効果の相乗により、耐摩耗性を向上させ、また発熱性の悪化も抑制することができるゴム組成物配合用カーボンブラックの提供はゴム工業にとり重要な進展である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一例の装置の縦断正面説明図である。

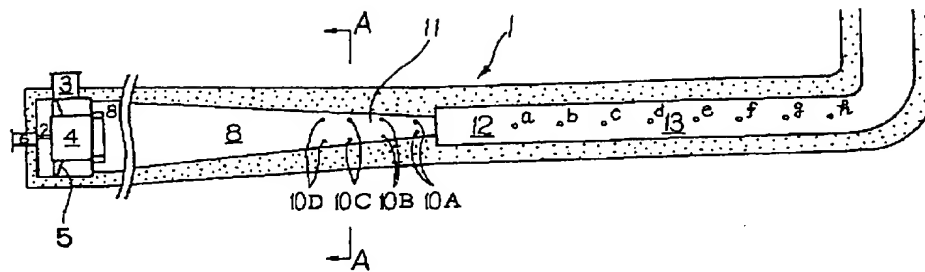
【図2】図1のA-A矢視における断面図である。

【符号の説明】

- 1 カーボンブラック反応装置
- 2 可燃性流体導入室
- 3 酸素含有ガス導入管
- 4 酸素含有ガス導入用円筒

- | | |
|--------------|--------------|
| 5 整流板 | 1 3 反応継続兼急冷室 |
| 6 燃料油噴霧装置導入管 | a 急冷水圧入噴霧装置 |
| 8 収れん室 | b 急冷水圧入噴霧装置 |
| 10 A 原料油噴霧口 | c 急冷水圧入噴霧装置 |
| 10 B 原料油噴霧口 | d 急冷水圧入噴霧装置 |
| 10 C 原料油噴霧口 | e 急冷水圧入噴霧装置 |
| 10 D 原料油噴霧口 | f 急冷水圧入噴霧装置 |
| 11 原料油導入室 | g 急冷水圧入噴霧装置 |
| 12 反応室 | h 急冷水圧入噴霧装置 |

【図1】



【図2】

